

INVESTIGAÇÃO DA CINÉTICA DE FLOTAÇÃO DA CAULINITA E DO QUARTZO E SUA IMPLICAÇÃO NA FLOTAÇÃO REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO¹

Otávia Martins Silva Rodrigues²
Lysa Falana Vitorino Martins³
Paulo Roberto de Magalhães Viana⁴
Armando Corrêa de Araujo⁴

Resumo

Quartzo e caulinita são dois importantes silicatos que se apresentam como ganga em depósitos de minério de ferro. Neste trabalho discutiram-se, a partir de testes de microflotação, as principais diferenças entre a flotação de quartzo e de caulinita. Os testes de microflotação foram realizados com quatro coletores: duas aminas (dodecilamina e Flotigam EDA) e dois sais quaternários de amônio (brometo de cetiltrimetilamônio e cloreto de cetilpiridina). Os resultados indicam dois pontos cruciais: primeiro, o quartzo responde melhor à ação dos coletores em concentrações mais baixas e, segundo, a cinética de flotação da caulinita é muito mais lenta do que a do quartzo. O segundo ponto é o mais crítico, uma vez que a baixa velocidade de flotação da caulinita pode acarretar em perda de seletividade no processo, prejudicando a excelência da operação.

Palavras-chave: Flotação; Caulinita; Quartzo; Minério de ferro.

STUDY OF FLOTATION KINETICS OF KAOLINITE AND QUARTZ AND ITS IMPLICATION ON IRON ORE REVERSE FLOTATION¹

Abstract

Quartz and kaolinite are two important silicates that are present as gangue in iron ore deposits. In this work the main differences between the quartz flotation and kaolinite flotation were discussed, assessed through microflotation tests. The microflotation tests were carried out with four collectors: two amines (dodecylamine and Flotigam EDA - etheramine acetate) and two quaternary ammonium salts (cetyltrimethylammonium bromide and cetylpyridinium chloride). The results indicated two important points: first, the quartz responded better to the action of the collectors at lower concentrations and, second, the kaolinite flotation kinetics is much slower than that of quartz. The second point is the most critical, once that the low rate flotation can cause loss of selectivity in the process, impairing the performance of the operation.

Key words: Flotation; Kaolinite; Quartz; Iron ore.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Mestranda do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica de Minas – UFMG.

³ Estudante do curso de graduação em Engenharia de Minas – UFMG.

⁴ Professor adjunto do Departamento de Engenharia de Minas – UFMG.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil está entre os maiores produtores de minério de ferro do mundo. Além do grande volume produzido, nosso país conta com reservas de teores de ferro relativamente elevados, quando comparadas às de outros países. No entanto, existe uma tendência à escassez das jazidas de altos teores. As impurezas mais comuns no minério de ferro são: a sílica, a alumina, o fósforo e o manganês. A sílica, usualmente, ocorre sob a forma de quartzo, caulinita e goethita silicosa. A alumina, normalmente, aparece sob a forma de goethita aluminosa, gibbsita e caulinita.

O quartzo é a principal fonte da impureza sílica nos minérios de ferro, e a caulinita, se presente em maior quantidade, é uma das principais fontes de sílica e alumínio. Minérios de ferro formados a partir de processos de laterização contêm caulinita em maiores quantidades. A presença de alumínio e sílica no minério é indesejável nos processos siderúrgicos. Em relação à redução direta, altos teores de sílica e alumínio no ferro esponja prejudicam a eficiência na aciaria elétrica. Na produção do ferro gusa, os altos teores de sílica e alumina resultam em um maior volume e viscosidade da escória.⁽¹⁾

Mineralogicamente a caulinita é classificada como um filossilicato, cuja fórmula química é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Em operações de fragmentação de minério a caulinita gera partículas de tamanho muito fino. Na sua estrutura ocorrem substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} , o que resulta em uma carga elétrica intrínseca (negativa) na sua face planar. A geração de carga nos planos de aresta das partículas de caulinita ocorre de maneira similar aos demais silicatos (por exemplo, quartzo), ou seja, é controlada pelo pH do meio. O quartzo é classificado com um tectossilicato e sua composição química é SiO_2 . Ele apresenta dureza bem superior a da caulinita, conseqüentemente, não gera partículas de tamanho tão pequeno quanto a caulinita nas operações de fragmentação de minérios.

Flotação catiônica reversa de minério de ferro é o método mais utilizado para remoção do quartzo, no entanto esse método não é eficiente para remoção da caulinita. Existem muitos estudos a respeito da separação do quartzo através da flotação reversa de minério de ferro.⁽²⁾ O mesmo não acontece em relação à flotação de caulinita em minério de ferro, desconhecem-se trabalhos referentes a esse tema. Já, especificamente, em relação à flotação de caulinita em minérios bauxíticos, apesar de escassos, o número de trabalhos tem crescido nos últimos anos, principalmente devido às publicações de pesquisadores chineses. As bauxitas chinesas possuem baixa relação alumina/sílica, o que inviabiliza sua utilização no processo Bayer, por isso os pesquisadores buscam maneiras de retirar a caulinita dos minérios bauxíticos.⁽³⁻¹¹⁾ Estudos fundamentais sobre flotação de caulinita, com aminas e sais quaternários de amônio, foram apresentados por Rodrigues.⁽¹²⁾

A geração de carga na estrutura dos minerais está intimamente ligada à sua resposta na flotação, uma vez que a presença e intensidade de cargas nas suas superfícies têm grande participação na maioria dos mecanismos de adsorção. A flotação é um processo de separação aplicado a partículas sólidas que explora diferenças nas características de superfície entre as várias espécies presentes. Devido a sua aplicabilidade em ampla faixa granulométrica, a flotação se apresenta como um possível método para a separação da caulinita e do quartzo. O objetivo deste trabalho é discutir as variáveis, principalmente a questão cinética, envolvidas na flotação dos dois minerais e suas implicações na flotação reversa de minério de ferro.

Vieira e Peres⁽¹³⁾ avaliaram a flotabilidade do quartzo, em diferentes granulometrias, na presença de uma monoamina (Flotigam EDA) e de uma diamina (Flotigam 2835-2L). Os coletores foram testados em quatro concentrações 20, 40, 60 e 80g/t. Os resultados indicam que a recuperação do quartzo com a monoamina é de aproximadamente 90%, e que a recuperação do quartzo com a diamina é alta para partículas mais grosseiras.

Yuehua e Jianwei⁽¹⁴⁾ avaliaram, a partir de testes de microflotação, a flotabilidade do quartzo e de dois minerais de ferro: especularita e magnetita. Eles avaliaram a flotabilidade dos minerais com dodecilamina (DDA), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e uma mistura de dois sais quaternários (M2): cloreto de dodeciltrimetilamônio e cloreto de dodecildimetilbenzilamônio, na proporção 1:2. Os reagentes foram testados na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. A DDA apresentou boa seletividade na recuperação de quartzo, em relação à magnetita e especularita, na faixa de pH entre 6 e 12. O M2 mostrou uma seletividade ainda maior que a obtida com DDA, na mesma faixa de pH, especialmente para a magnetita. O CTAB mostrou-se seletivo apenas na faixa de pH mais ácida ($\text{pH} < 5$).

Bittencourt, Lin e Miller⁽¹⁵⁾ apresentam uma rota para flotação de caulinita e gibbsita. Eles realizaram ensaios de flotação em bancada para produzir um concentrado de gibbsita a partir de um minério bauxítico brasileiro contendo aproximadamente 50% de gibbsita, 35% de quartzo e 15% de caulinita. O processo envolveu duas fases: na primeira flotou-se a caulinita e a gibbsita, na segunda, flotou-se a caulinita. Na flotação da caulinita/gibbsita utilizou-se decilsulfato de sódio como coletor (200g/t), pH 2, porcentagem de sólidos igual a 20% e envolveu um estágio scavenger, um rougher e cinco cleaner. Os autores obtiveram um concentrado (flotado) com teor 63,2% de Al_2O_3 (93% de alumina calcinada) e recuperação mássica de Al_2O_3 de 79,9%. O teor de alumina na alimentação dessa primeira etapa era de 45,6% (base calcinada). A segunda fase envolveu a flotação da caulinita. A alimentação da segunda fase foi o concentrado (flotado) obtido na primeira fase. Os autores utilizaram como coletor o cloreto de cetiltrimetilamônio (100g/t). A concentração de sólidos em massa foi 20% e o pH igual a 6. A segunda fase envolveu um estágio. O concentrado final de gibbsita atingiu um teor de 64,7% de Al_2O_3 (97,4% de alumina calcinada), recuperação de Al_2O_3 igual a 71,6% e recuperação mássica total de 40,6%.

Wang et al.⁽⁸⁾ apresentam resultados de testes de flotação reversa de um minério bauxítico em escala de bancada com uma amostra proveniente da região de Hena (composta de diásporo, principalmente de ilitia, pirofillita e caulinita, sendo que o teor de caulinita é menor que dos outros aluminossilicatos). Como coletores foram usados dodecilamina (DDA), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e um outro sal quaternário de amônio (DTAL). Um novo reagente inorgânico denominado SFL foi empregado como depressor e dispersante do diásporo, e MIBC empregado como espumante. Os testes foram realizados em pH entre 6 e 7. A dosagem de depressor utilizada em todos os testes foi 360g/t. O melhor resultado obtido para a DDA foi na concentração de 200g/t ($\% \text{RAI}_2\text{O}_3 = 75\%$ e $\text{Al/Si} = 9$); o CTAB mostrou-se mais seletivo que a DDA e obteve melhor desempenho com concentração de 400g/t ($\% \text{RAI}_2\text{O}_3 = 78\%$ e $\text{Al/Si} = 9,6$); o desempenho do DTAL foi semelhante ao CTAB, porém mais seletivo, sendo o melhor resultado obtido para a concentração de 400g/t ($\% \text{RAI}_2\text{O}_3 = 79\%$ e $\text{Al/Si} = 10,5$).

De acordo com Chen et al.⁽¹¹⁾ uma operação de moagem seletiva é a chave para se obter eficiência na dessilicagem, uma vez que o diásporo e os aluminossilicatos estão intimamente disseminados nos minérios bauxíticos. No

entanto, a operação de cominuição deve ser bem controlada para evitar sobre-moagem e, conseqüentemente, prejudicar a flotação. Os autores submeteram uma amostra de minério bauxítico a experimentos de moagem com controle de tempo a fim de determinar o tempo ótimo para moagem, nesse caso quatro minutos. A Tabela 1 mostra as relações mássicas alumina/silica (A/S) obtidas para cada fração granulométrica.

Tabela 1. % Análise granulométrica do material moído⁽¹¹⁾

Fração granulométrica/mm	Recuperação em massa (%)	Recuperação acumulada (%)	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	A/S
+ 0,147	14,32	14,32	63,10	9,39	6,72
+ 0,104	9,66	23,98	62,73	10,89	5,76
+ 0,074	6,61	24,59	61,33	11,82	5,19
+ 0,045	13,18	37,77	61,91	11,45	5,41
+ 0,038	6,27	44,04	61,07	11,66	5,24
+ 0,021	6,76	50,80	61,06	12,29	4,97
+ 0,021	49,20	100,00	57,20	18,27	3,13
Total	100,00		59,73	14,53	4,11

O minério que alimentou a moagem apresentava A/S de 4,11, observa-se que as frações mais grosas possuem uma relação mássica mais elevada que as frações mais finas. Os autores propõem, para beneficiar este minério, uma técnica chamada por eles de bi-flotação. A bi-flotação direciona uma fração granulométrica do material para a flotação direta e outra fração para a flotação reversa, os autores ressaltam que a granulometria de corte deve ser bem determinada a partir de testes preliminares. Neste caso, a granulometria de corte adotada foi 0,045 mm. A bi-flotação foi testada em escala piloto, a recuperação de alumina obtida foi de 80,18% e A/S final atingida para o concentrado de 9,37%. ZHANG⁽¹⁶⁾ afirma que a bi-flotação é uma atrativa tecnologia para o futuro, uma vez que combina as vantagens da flotação direta e da flotação reversa.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Com objetivo de avaliar a questão cinética e a eficiência dos reagentes realizou-se testes de microflotação em tubo de Hallimond. Para realização dos testes utilizaram-se amostras puras de caulinita e quartzo. As amostras foram cominuídas em gral de porcelana e peneiradas. Utilizou-se a fração granulométrica (-300 µm; +45 µm) para realizar os testes de microflotação.

Como coletores utilizaram-se dois sais quaternários de amônio (cloreto de cetilpiridina (CCP) e brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB)) e duas aminas (dodecilamina (DDA) e Flotigam EDA (EDA)). Os coletores foram testados em três concentrações: 1×10^{-4} mol.L⁻¹, 5×10^{-5} mol.L⁻¹ e 1×10^{-5} mol.L⁻¹. Para ajuste do pH utilizaram-se soluções diluídas de NaOH e HCl.

O estudo de flotabilidade do quartzo e da caulinita foi realizado a partir de três etapas. Inicialmente avaliou-se o pH de melhor flotabilidade dos minerais com os reagentes. Na segunda etapa realizou-se a avaliação da cinética de flotação para definir o tempo de coleta. O estudo cinético foi realizado no pH indicado na primeira etapa. A última etapa consistiu na investigação da flotabilidade dos minerais com os coletores nas três concentrações propostas, utilizando-se o tempo de coleta determinado na segunda etapa. Em todos os testes utilizou-se um minuto de condicionamento.

3 RESULTADOS

Os estudos de flotabilidade em função do tempo indicam que a cinética flotação do quartzo é muito mais rápida do que a da caulinita. Em relação à caulinita, o tempo de coleta ótimo foi de 10 minutos nos testes com CTAB, CCP e EDA e 5 minutos nos testes com a DDA. Já em relação ao quartzo, o tempo de coleta ótimo foi de um minuto nos testes com os sais quaternários, 20 segundos nos testes com EDA e dois minutos nos testes com DDA.

A Figura 1 apresenta os resultados de flotabilidade do quartzo e da caulinita com o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). O reagente é eficiente na coleta de quartzo em todas as concentrações testadas para a faixa de pH entre 4 e 12. Em relação à caulinita, a flotabilidade está diretamente relacionada à concentração do reagente, sendo a maior eficiência obtida para a concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Para a concentração de $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, a caulinita atinge uma flotabilidade de 80% no pH 4 e a medida que o pH aumenta sua flotabilidade diminui. Na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ o CTAB mostra-se pouco eficiente para flotar caulinita.

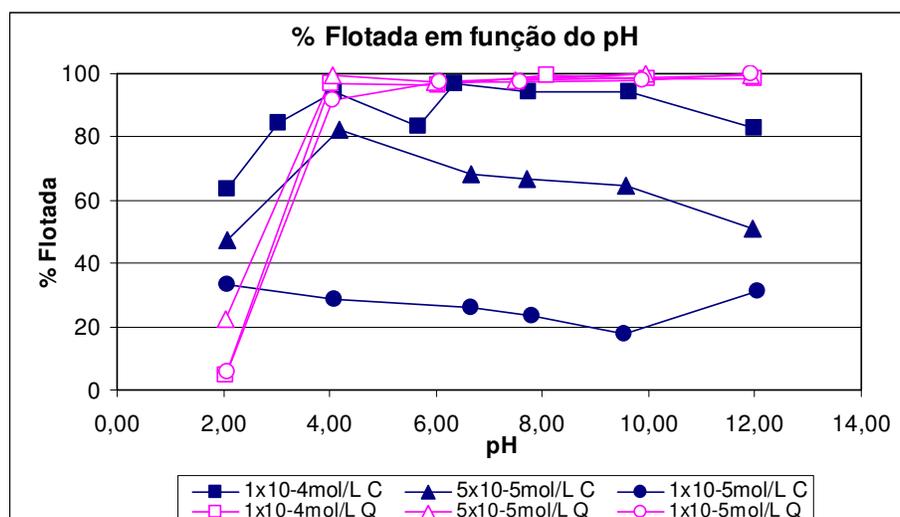


Figura 1. % Flotada em função do pH para a caulinita e quartzo na presença de CTAB, nas concentrações $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, em variados pHs.

A Figura 2 apresenta os resultados de flotabilidade com o CCP. Tanto para caulinita como para o quartzo, a flotabilidade com CCP na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, alcança praticamente 100%, na faixa de pH entre 6 e 10. O comportamento do CCP nas outras concentrações, $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, praticamente não varia em relação a concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Em relação à caulinita, a flotabilidade diminui com a diminuição na concentração de CCP.

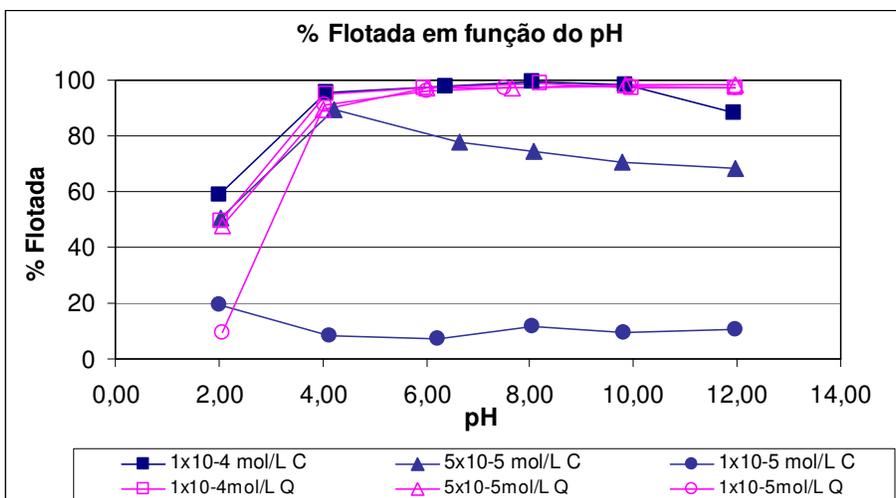


Figura 2. % Flotada em função do pH para a caulinita e quartzo na presença de CCP, nas concentrações 1×10^{-4} mol.L⁻¹, 5×10^{-5} mol.L⁻¹ e 1×10^{-5} mol.L⁻¹, em variados pHs.

Os resultados de flotabilidade da caulinita e do quartzo com o coletor EDA estão apresentados na Figura 3. Pode-se concluir que, para as duas concentrações mais elevadas, o quartzo apresenta melhor resposta a ação do coletor. Na concentração de 1×10^{-5} mol.L⁻¹ a flotabilidade da caulinita é superior. Diferentemente do resultado obtido com os dois sais quaternários testados, a flotabilidade do quartzo é influenciada pela concentração do reagente, quanto maior a concentração, maior a flotabilidade. O mesmo ocorre para a caulinita. O pH 10 destaca-se como o de melhor flotabilidade em todas as concentrações para os dois minerais.

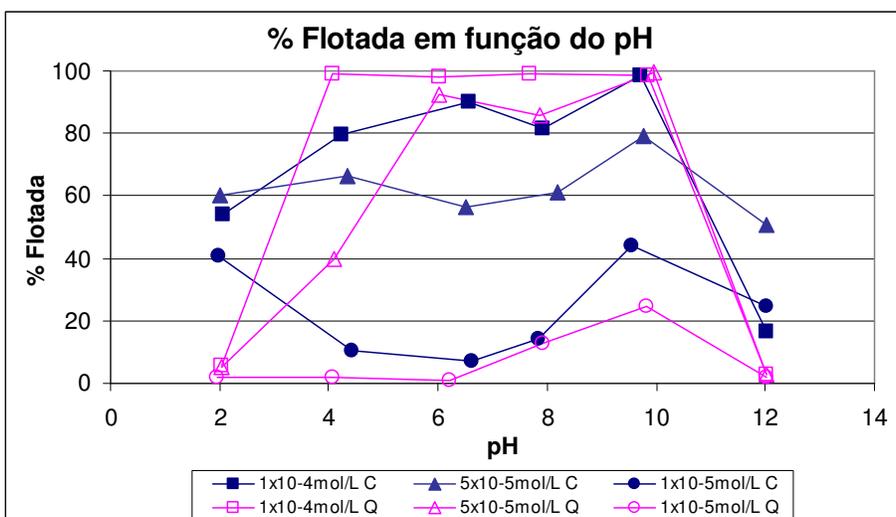


Figura 3: % Flotada em função do pH para a caulinita e quartzo na presença de EDA, nas concentrações 1×10^{-4} mol.L⁻¹, 5×10^{-5} mol.L⁻¹ e 1×10^{-5} mol.L⁻¹, em variados pHs.

A Figura 4 apresenta os resultados de flotabilidade da caulinita e do quartzo com o coletor DDA. Na faixa de pH entre 6 e 10 o quartzo alcança 100% de flotabilidade máxima para as três concentrações do coletor. Para a caulinita, observa-se que a flotabilidade máxima é obtida no pH 10, com $[DDA]=1 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Quanto maior a concentração do coletor, maior a flotabilidade da caulinita, sendo que para a concentração de 1×10^{-5} mol.L⁻¹ a DDA não possui ação coletora.

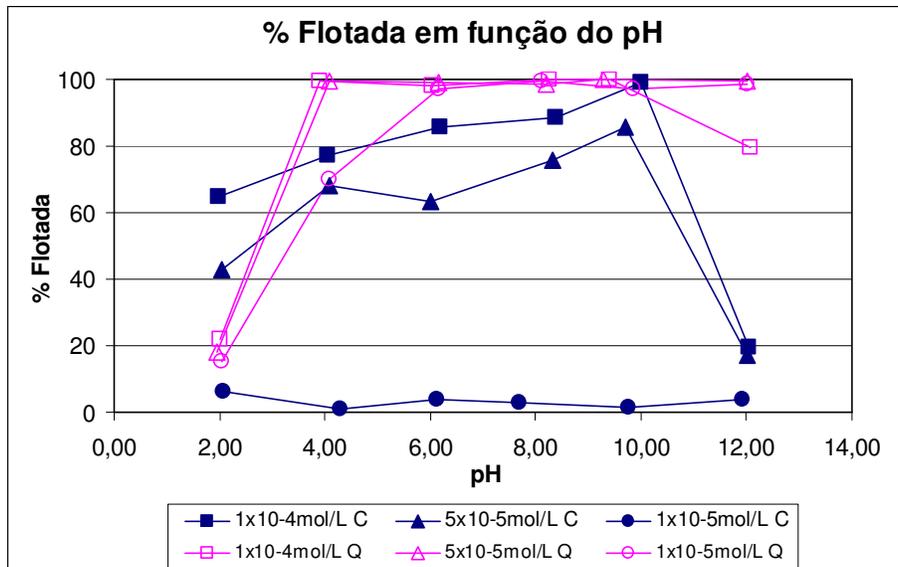


Figura 4. % Flotada em função do pH para a caulinita e quartzo na presença de DDA, nas concentrações $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, em variados pHs.

4 DISCUSSÃO

O mesmo grupo de reagentes capazes de flotar o quartzo (na flotação reversa de minério de ferro) também é capaz de flotar a caulinita. No entanto, na prática, a flotação da caulinita é muito mais complexa do que a flotação do quartzo. A partir dos resultados obtidos concluem-se dois pontos cruciais: o primeiro é a questão da cinética de flotação dos dois minerais e o segundo é a resposta dos minerais às variadas concentrações dos coletores.

Em sistemas reais, os tempos de residência nos condicionadores e nas células ou colunas devem ser bem controlados, uma variável importante que influencia esses tempos é a cinética da flotação. Os resultados indicaram que a cinética de flotação da caulinita é muito lenta, ou seja, para se conseguir flotar caulinita em sistemas reais, o tempo de residência da polpa na célula ou coluna teria que ser bastante aumentado. Isso pode acarretar vários problemas, por exemplo, a flotação de hematita, resultando em perda de seletividade no processo. Mesmo com o uso de depressores, tempos de coleta muito elevados tendem a prejudicar a seletividade da operação.

O segundo ponto observado é a questão da concentração dos reagentes, o quartzo apresentou excelentes resultados de flotabilidade em praticamente todas as concentrações. A caulinita apresentou uma boa resposta apenas para as concentrações mais elevadas. Isso pode ser um indicativo de que, para flotar caulinita industrialmente, teria que se utilizar concentrações maiores de coletor.

5 CONCLUSÃO

A partir do estudo realizado conclui-se que encontrar condições que acelerem a cinética de flotação da caulinita é um dos pontos mais desafiadores para se conseguir uma aplicação industrial eficaz de flotação de caulinita.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro aos bolsistas possibilitando a execução do trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 CASTRO L. F. A., TAVAREZ R. P., FIGUEIRA R. M. *Apostila: Controle e otimização de escória do alto-forno*. Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais. Belo Horizonte. 152p., setembro, 1989.
- 2 VIEIRA A. M. *Efeito da granulometria na flotação de quartzo*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2005, 167p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- 3 KÖSTER R., SCHRECK B., RYBINSKI V., DOBIÁS B. New reagent systems for the flotation of kaolinite. *Minerals Engineering*, v.5, n.3-5, p.445-456, 1992.
- 4 HU Y., LIU X. Chemical composition and surface property of kaolins. *Minerals Engineering* v.16, p. 1279-1284, 2003.
- 5 HU Y., JIANG H. WANG D. Electrokinetic behavior and flotation of kaolinite in CTAB solution. *Minerals Engineering*, v.16, p. 1221-1223, 2003.
- 6 ZHAO, S. M., WANG, D. Z., HU Y. H., LIU B. D., XU J. The flotation behaviour of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminossilicates. *Minerals Engineering*, n.16, p.1391-1395, setembro, 2003.
- 7 YUEHUA, H., WEI S., HAIPU L., XU Z. Role of macromolecules in kaolinite flotation, *Minerals Engineering*, n.17, p.1017-1022, abril, 2004.
- 8 WANG, Y., HU, He, P., Gu, G. Reverse flotation for removal of silicates from diasporic-bauxite. *Minerals Engineering* n.17, p. 63-68, 2004.
- 9 XU, Z., PLITT, V., LIU, Q. Recent advances in reverse flotation of diasporic ores – A Chinese experience. *Minerals Engineering* .n.17, p. 1007-1015, 2004.
- 10 SILVA P. R. R., ANDRADE L. R. M., ARAÚJO F. S. D., LEITE J. Y. P. Flotabilidade do caulim utilizando como coletor catiônico Duomeen T. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, v.1, 2006, Natal, RN, Brasil.
- 11 CHEN, X. Q., MA J. W., CHEN X. H., CHEN, Z. Y., CHEN Z. H. Study of middle-low grade bauxite desilication by bi-flotation technology. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, nº 24, 2008, Beijing, China. Anais, p. 1447-1454.
- 12 RODRIGUES, O. M. *Estudos de flotação de caulinita*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2009, 96p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- 13 VIEIRA, A. M., PERES, A. E. C. The effect of amine type, pH and size range in the flotation of quartz. *Minerals Enginnering*. V. 20, p. 1008-1013, maio, 2007.
- 14 YUEHUA, W., JIANWEI R. The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt. *International Journal of Mineral Processing*. n. 77, p.116-122, mai, 2005.
- 15 BITTENCOURT L. R. M., LIN C. L., MILLER J. D. The flotation recovery of high-purity gibbsite concentrates from s Brazilian bauxite ore. In: Lakshmanan, V.I. Advanced materials applications of mineral and metallurgical processing principles. Littleton, Society for Mining, Metallurgy and Exploration INC. Capítulo 9, p. 77 – 85, 1990.
- 16 ZHANG, L. X., CHEN, X. Q., LIU X. Review of flotation desilication on diasporic bauxite. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, nº 24, 2008, Beijing, China. Anais, p. 1485-1490.